

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002322399 A**

(43) Date of publication of application: **08.11.02**

(51) Int. Cl

**C09D 11/00**

**B41J 2/01**

**B41M 5/00**

(21) Application number: **2002035200**

(22) Date of filing: **13.02.02**

(30) Priority: **16.02.01 JP 2001039935**

(71) Applicant: **KONICA CORP**

(72) Inventor: **ANDO HIROAKI  
NINOMIYA HIDETAKA  
OMI SHINZO**

**(54) AQUEOUS INK AND ITS MANUFACTURING METHOD**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide aqueous ink having good color reproducibility and fastness.

**SOLUTION:** The aqueous ink comprises at least one kind of dye and fine colored particles containing a polymer having an acetal group, wherein poly(vinyl butyral) is

preferred as the polymer. It is characterized in that the method for manufacturing the aqueous ink which contains fine colored particle dispersion liquid comprises a step dispersing the fine colored particle which contains at least one kind of the dye and the polymer having the acetal group in an aqueous medium, and then a step adding a polymerizable monomer and an initiator thereto, and forming shells.

**COPYRIGHT: (C)2003,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322399

(P2002-322399A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-35200 (P2002-35200)

(22) 出願日 平成14年2月13日 (2002. 2. 13)

(31) 優先権主張番号 特願2001-39935 (P2001-39935)

(32) 優先日 平成13年2月16日 (2001. 2. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 安藤 浩明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 二宮 英隆

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 尾見 信三

東京都杉並区阿佐谷北3丁目32番14号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系インクとその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 色再現性と堅牢性に優れた水系インクを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を含有する水系インクであり、該ポリマーはポリビニルブチラールが好ましく、少なくとも1種類の染料とアセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散する行程の後、重合性モノマーと開始剤を添加し、シェルを形成する行程を有することを特徴とする、着色微粒子分散液を含有する水系インクの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を含有することを特徴とする水系インク。

【請求項 2】 前記着色微粒子がアセタール基を有するポリマーを主な官能基として有することを特徴とする請求項 1 に記載の水系インク。

【請求項 3】 前記アセタール基を有するポリマーが、ポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項 1 に記載の水系インク。

【請求項 4】 前記着色微粒子が単一の相からなることを特徴とする請求項 1 に記載の水系インク。

【請求項 5】 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子中の全てのポリマーに対して 50 質量%以上を占めることを特徴とする請求項 4 に記載の水系インク。

【請求項 6】 前記着色微粒子が、コア相とシェル相で構成されるコア-シェル構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の水系インク。

【請求項 7】 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子のコアに含まれるポリマーに対して 50 質量%以上を占めることを特徴とする請求項 6 に記載の水系インク。

【請求項 8】 少なくとも 1 種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散する工程を有することを特徴とする、着色微粒子分散液を含有する水系インクの製造方法。

【請求項 9】 少なくとも 1 種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散する工程の後、重合性モノマーと開始剤を添加し、シェルを形成する工程を有することを特徴とする、着色微粒子分散液を含有する水系インクの製造方法。

【請求項 10】 前記アセタール基を有するポリマーが、ポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の水系インクの製造方法。

【請求項 11】 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子中の全てのポリマーに対して 50 質量%以上を占めることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の水系インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水系インクとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

【0003】 水溶性染料を用いた記録材料としては主と

して酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルコールアミン類、表面張力等の調製のための界面活性剤、アルコール類、バインダー成分としての樹脂成分等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた記録材料は筆先、或いは記録系での目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられている。しかしながらかかる水溶性染料を用いた記録材料は、染料の水溶液であるが故に記録紙上で滲みやすい。又、見掛けの乾燥速度を早める必要から記録紙に素早く浸透するように調製されるが故にインクのニジミによる記録品位の低下を余儀なくされている。また水溶性の染料であるが故に耐水性に劣ることは自明である。更に記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいいい難く耐光堅牢度は非常に低い。そのため、近年では特開 2000-281947 号の様にカチオン性ポリマーとの 2 液系で、染料とポリマーの相互作用を利用し、染着性を高め滲みを防止し、堅牢性を高める手法など、幾つかの手法が試みられているが、水溶性染料の色再現性を保持したままで耐光堅牢性を改善できているとはいいい難い。

【0004】 以上述べた様な水溶性染料を用いた記録材料の問題点を解決する方策として、エマルジョン、ラテックス等の樹脂微粒子を添加することが古くから検討されている。特開昭 55-18418 号には、「ゴム、樹脂等の成分を乳化剤により微細粒子（粒径約 0.01 ～ 数  $\mu\text{m}$ ）の形で水中に分散せしめた一種のコロイド溶液」であるラテックスを添加したインクジェット記録用の記録剤に関する提案がある。好ましく用いられるラテックスとしてはスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロブレンラテックス、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエンラテックス、ブチルゴムラテックス、ポリブタジエンラテックス、ポリイソブレンラテックス、多硫化ゴムラテックス、等の合成ゴム系ラテックス、或いは、アクリルエステル系ラテックス、スチレン-ブタジエンレジンラテックス、酢酸ビニル系ラテックス、塩化ビニル系ラテックス、塩化ビニリデン系ラテックス、等の合成樹脂系ラテックスが例示されている。

【0005】 該提案において、添加できるラテックス粒子の粒子径は約 0.01 ～ 数  $\mu\text{m}$  の範囲であるとされている。しかしながら、0.2  $\mu\text{m}$  未満の粒子径では記録紙上でのインクのニジミ防止効果が不十分であり、高い記録品位を得ることはできない。また粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上になるとノズルの目詰まりが頻繁になり信頼性の面から使用することは困難となる。したがって現実的に使用できる範囲は概 0.2 ～ 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲であると考えられる。かかる樹脂微粒子をインク中に添加した場合、粒子の比重と媒体の比重差による沈降或いは浮上に関する注意が必要となる。水系インクの場合、媒体の比

重は1.0から大きく離れることは難しい。およそ0.2  $\mu\text{m}$ 以上の大きさの微粒子においてはブラウン運動による粒子の拡散力に比較して重力の効果が大きいので、かかる領域では粒子比重と媒体比重の差を0.1以下、好ましくは0.07以下程度に抑える必要がある。

【0006】該特許提案に例示された合成ゴム系ラテックスの比重は概0.9～1.0の範囲にあり、かかる条件をある程度満たすものの、合成ゴムの多くは分子内に不飽和二重結合を有し、耐光性、耐候性の面で問題がある。また加硫を行い不飽和結合を減じた場合には粒子の記録紙上への定着が阻害され、記録品位に問題がでる。更に過度に加硫を行なうと比重が1.1以上となるため沈降の問題が生じる。更にかかる合成ゴム系のラテックスはガラス転移温度が低いために室温で造膜しやすく、インクジェットノズル先端部にて乾燥された場合ノズルの目詰まりを生じやすく、しかも乾燥物が柔軟でやや粘着性を持つためその除去が非常に困難である。該特許に例示された合成樹脂ラテックスに関しては比重が1.1以上、特にハロゲン元素を有する合成樹脂の場合には比重1.3～1.5近くに達するため、ニジミ防止効果が発現する粒径範囲においてはすべて沈降が生じてしまう。

【0007】更にこれらのラテックス全般に言えることであるが、ラテックスを製造する際に用いられる乳化剤の多くはインクの泡立ちを促進しやすく、表面張力を必要以上に低下せしめるために問題が多い。特開昭54-146109号には溶剤にて膨潤され、かつ油性染料にて着色されたビニル重合体微粒子を添加した水溶性染料を用いた記録材料に関する提案がなされている。好適に用いられる重合体としては主に（メタ）アクリル酸エステル系共重合体微粒子が例示され、更にガラス転移温度が30℃以下であることが好適な条件であると記されている。かかる低ガラス転移温度で更に溶剤にて膨潤した微粒子が室温乾燥した場合に造膜性を有することは自明であり、かかるインクを使用した場合にはノズル目詰まりが頻繁に生じるであろうことが容易に類推される。特開平3-56573号には染料、ないし顔料と、平均粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の内部3次元架橋した有機超微粒子5～40質量%を含有する画像記録用インクに関する提案があるが、かかるインクに添加される架橋微粒子は記録紙上にて定着することができないため、記録画像の耐久性が劣ることは明白である。

【0008】水溶性染料を用いた記録材料の欠点を改良するために、記録材としてカーボンブラック、或いは有機顔料を用いる提案がなされている。この様な顔料分散を用いた記録材料においてはインクの耐水性は大幅に改良される。しかしながらこれら顔料は比重が1.5～2.0と高く、分散粒子の沈降に対する注意が必要である。かかる高比重の顔料を安定的に分散させるためには平均粒径を概0.1  $\mu\text{m}$ 以下にまで微分散することが

必要であり、分散コストが高く非常に高価なインクとなる。更に0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径ではニジミ防止効果は不十分であり高品位な記録文字・画像を得ることはできない。更に分散に際して用いられる分散剤により表面張力、起泡性等のインク物性が制限される等の問題がある。

【0009】油溶性染料ないし疎水性染料により水分散性樹脂を着色する提案がインクジェット記録用インクとしてなされている。これらは「着色されたポリマー微粒子を記録剤として用いたインク」に関する提案である。例えば特開昭54-58504号においては、疎水性染料溶液とビニル重合体微粒子の混合物を水中油型分散させたインクが提案されている。ビニル重合体微粒子は疎水性染料溶液と混合されることにより染料溶液の溶媒にて膨潤し、更に染料により着色されることが本文にて開示されている。疎水性染料を記録剤とするため、得られる画像は耐水性を有するものとなるとある。該提案では、連続相として水を用い、分散相として溶剤にて膨潤した着色ビニル重合体粒子を用いることにより、インク粘度の支配を水に持たせ、溶剤としてある程度高粘度（低揮発性）のものをを用いることを許容させている。

【0010】特開昭55-139471号、特開平3-250069号には染料によって染色された乳化重合又は分散重合粒子を用いたインクが提案されている。提案の主旨は特開昭54-58504号と同様、着色した粒子を分散質、水（透明）を媒体とすることによるニジミ防止であるが、この提案の場合には溶剤を含まないため、粒子が造膜することにより記録紙に定着されることが必要となる。造膜の必要、分散安定性の確保の観点より、望ましい粒径はサブミクロン領域であることが示唆されている。特開昭54-58504号では重合体微粒子を溶剤にて膨潤させることにより染着性を稼ぐことが容認されているが、この場合にはノズル先端部での乾燥造膜によりノズル目詰まりの問題が生じる。

【0011】特開平4-185672号には着色された樹脂粒子と水性媒体からなるインクにおいて水溶性化合物を水性媒体に溶解させることにより着色樹脂粒子と水性媒体との比重差を0.04以下とし、粒子の沈降を防止することが提案されている。ここに水溶性化合物としては無機塩類が好ましく用いられるとされている。しかしながら、かかる無機塩類を水性媒体に溶解した場合、系内のイオン強度が増し、分散系の安定性が低下するために着色樹脂粒子は凝集しインクジェットインクとしての流体特性を保てない。特開平4-185673号、同4-185674号には着色された樹脂粒子と水性媒体からなるインクにおいて着色樹脂粒子を溶剤にて膨潤させることにより実効的な比重を下げ、着色樹脂粒子と水性媒体との比重差を0.04以下にすることが提案されている。かかる場合には前述したようにノズル目詰まりを避けることが困難である。以上、主としてインクジェ

ット記録用に用いられる記録材料をレビューしてきたが、粒子の沈降、及び乾燥造膜に伴う目詰まりは、筆記具、マーカー、マーキングペン、他の方式のプリンタ、印刷機においてかかる水性記録材料を用いた場合にも生じるものである。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきた様に、顔料、着色樹脂粒子等を用いた微粒子分散型記録材料は、水溶性染料型の記録材料の問題点を克服し、高い記録品位を実現する可能性を秘めたものではあるが、各種の問題を残しており、特に色再現性の点で優れた染料を使用する場合には堅牢性が十分でなく、逆に堅牢性に優れた顔料を用いる場合は色再現性が劣るという相反する問題を解決するには至っていない。

【0013】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、色再現性と堅牢性に優れた水系インクを提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

- 1) 少なくとも1種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を含有する水系インク、
- 2) 前記着色微粒子がアセタール基を有するポリマーを主な官能基として有する1)の水系インク、
- 3) 前記アセタール基を有するポリマーが、ポリビニルブチラールである1)の水系インク、
- 4) 前記着色微粒子が単一の相からなる1)の水系インク、
- 5) 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子中の全てのポリマーに対して50質量%以上を占める4)の水系インク、
- 6) 前記着色微粒子が、コア相とシェル相で構成されるコアシェル構造を有する1)の水系インク、
- 7) 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子のコアに含まれるポリマーに対して50質量%以上を占める6)の水系インク、
- 8) 少なくとも1種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散する工程を有する、着色微粒子分散液を含有する水系インクの製造方法、
- 9) 少なくとも1種類の染料と、アセタール基を有するポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散する工程の後、重合性モノマーと開始剤を添加し、シェルを形成する工程を有する、着色微粒子分散液を含有する水系インクの製造方法、
- 10) 前記アセタール基を有するポリマーが、ポリビニルブチラールである8)又は9)の水系インクの製造方法、
- 11) 前記アセタール基を有するポリマーが、前記着色微粒子中の全てのポリマーに対して50質量%以上を占める8)又は9)の水系インクの製造方法、

達成される。

【0015】以下、本発明について詳しく述べる。本発明の水系インクは、特定の官能基を有するポリマーで染料を封入した着色粒子のサスペンションからなる。即ち、上記染料は、少なくとも該高分子によって形成されるミセル中に封入されている。そして、本発明の水系インクは、染料を封入した該高分子のミセルが水中にサスペンションとして存在してなるものである。

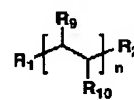
【0016】該ポリマーは、その数平均分子量が500～100000、特に1000～30000であることが、印刷後のインクの耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。該ポリマーのガラス転移点(Tg)は、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも1種はTgが10℃以上であることが好ましい。

【0017】またポリマーが、下記(A)～(D)から選ばれる繰り返し構造を有するのが好ましい。

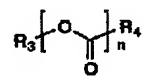
#### 【0018】

##### 【化1】

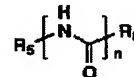
(A)



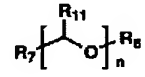
(B)



(C)



(D)



【0019】〔式中、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は各々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、これらは置換基を有してもよい。〕

本発明に係る、(A)～(D)から選ばれる繰り返し構造を有するポリマーについては、その種類、物性などが例えば、POLYMER HANDBOOK第4版(JOHNSON WILEY & SONS, INC.)に記載されている。

【0020】(A)の繰り返し構造を有するポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの他、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸(メタクリル酸)エステル、ポリアクリルニトリル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0021】(B)の繰り返し構造を有するポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、アルキド樹脂、マレイン酸樹脂、ウレタンゴム、ポリカーボネートなどが挙げられる。

【0022】(C)の繰り返し構造を有するポリマーとしては、ナイロンや、ポリウレタンが挙げられる。

【0023】(D)の繰り返し構造を有するポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシ

ド、ポリホルムアルデヒド、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0024】これらのポリマーは、置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、或いは環状構造をとっていてもよい。

【0025】上記特定の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。又、これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0026】特に好ましいポリマーは、アセタール基を含有するポリマー、炭酸エステル基を含有するポリマー、水酸基を含有するポリマー及びエステル基を有するポリマーであり、とりわけアセタール基を含有するポリマーが好ましい。

【0027】主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとしては、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。例えば、電気化学工業株式会社製の#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、#6000-C、#6000-E P、或いは積水化学工業製のBL-1、BL-1H、BL-2、BL-2H、BL-5、BL-10、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BM-SH、BH-3、BH-6、BH-S、BX-1、BX-3、BX-5、KS-10、KS-1、KS-3、KS-5などがある。

【0028】ポリビニルブチラール樹脂は、PVA（ポリビニルアルコール）の誘導体として得られるが、もとのPVAの水酸基のアセタール化は最大でも80mol%程度であり、通常は50mol%から、80mol%程度である。尚、ここで言うアセタールは狭義の1,1-ジエトキシエタン基を指すのではなく、オルトアルデヒドとの化合物一般を指す。水酸基については、特に規定はないが、10~40mol%含有されていることが好ましい。またアセチル基の含有率に特に規定はないが、10mol%以下であることが好ましい。主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30mol%がアセタール基を形成していることをいう。

【0029】他に主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとして、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製のユピタルシリーズなども使用可能である。

【0030】主な官能基として炭酸エステルを含有するポリマーとしては、ポリカーボネート樹脂が挙げられる。たとえば、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製のユーピロンシリーズ、ノバレックスシリーズ

がある。ユーピロンシリーズはビスフェノールAを原料として作られており、測定法によってその値は異なるが各種の分子量のものを用いることができる。ノバレックスシリーズでは分子量が20,000~30,000、ガラス点移転150℃付近のものを用いることができるが、これらに限るものではない。

【0031】主な官能基として炭酸エステル基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30mol%が炭酸エステル基の形成に寄与していることをいう。

【0032】主な官能基として水酸基を含有するポリマーとしては、例えばPVAが挙げられる。PVAの有機溶剤への溶解度は小さいものが多いが、けん化価の小さいPVAであれば、有機溶剤への溶解度は上昇する。水溶性が高いPVAは水相中に添加しておき有機溶剤除去後に、ポリマーのサスペンションに吸着させるようにして使用することもできる。

【0033】PVAとしては市販のものを用いることができ、たとえば、クラレのポパールPVA-102、PVA-117、PVA-CSA、PVA-617、PVA-505などのほか、特殊銘柄のサイズ剤用PVA、熱溶融成形用PVA、その他機能性ポリマーとして、KL-506、C-118、R-1130、M-205、MP-203、HL-12E、SK-5102、などを用いることができる。けん化度は50mol%以上のものが一般的であるが、LM-10HDのように40mol%程度であっても、これを用いることも可能である。このようなPVA以外でも主な官能基として水酸基を有するものが使用可能であるが、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち少なくとも20mol%が水酸基を形成しているものが使用可能である。

【0034】主な官能基としてエステル基を含有するポリマーとしては、たとえばメタクリル樹脂が挙げられる。旭化成製デルベットシリーズの560F、60N、80N、LP-1、SR8500、SR6500などを用いることができる。主な官能基としてエステル基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30mol%がエステル基を形成していることをいう。

【0035】これらのポリマーはそれぞれ1種ないし2種以上を混合して用いてもよい。又、これらのポリマーが質量比で50%以上含まれていれば、他のポリマーや無機物のフィラーが含有されていてもよい。

【0036】これらのポリマーの共重合体を用いることも好ましいが、例えば水酸基を含有するポリマーと、各種のポリマーを共重合させる手法として、水酸基をグリシジルメタクリレートのようなエポキシ基を有するモノマーと反応させ、その後、懸濁重合でメタクリル酸エステルモノマーと共重合させ、得ることができる。

【0037】次に、上記ポリマーによって封入される染

料について説明すると、該染料としては、上記ポリマーによって封入され得る染料であれば特に制限無く用いることができ、例えば、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等を挙げることができるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが特に好ましい。上記分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、204、224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13、29、31：1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディスパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167：1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362；C. I. ディスパーズバイオレッド33；C. I. ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165：1、165：2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368；並びにC. I. ディスパーズグリーン6：1及び9等が挙げられる。一方、上記油性染料としては、以下に限定され

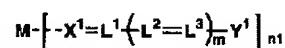
るものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ソルベント・ブラック3、7、27、29及び34；C. I. ソルベント・イエロー14、16、19、29、56及び82；C. I. ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、51、72、73、132及び218；C. I. ソルベント・バイオレット3；C. I. ソルベント・ブルー2、11及び70；C. I. ソルベント・グリーン3及び7；並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。

【0038】或いは、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061号に示される様な、金属錯体色素、例えば、特開平10-20559号の一般式(1)、一般式(2)で表される様な色素が使用可能である。

【0039】

【化2】

一般式(1)



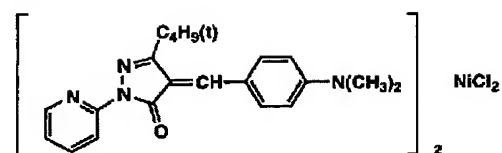
一般式(2)



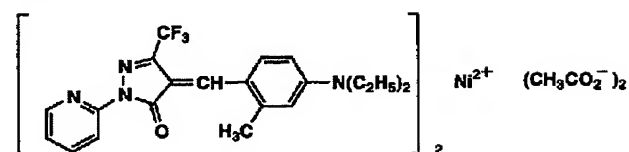
【0040】さらに具体的には、以下の色素が挙げられる。

【0041】

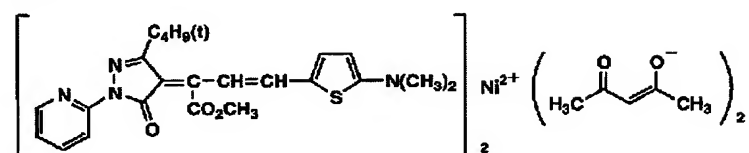
【化3】

D-1<sup>11</sup>

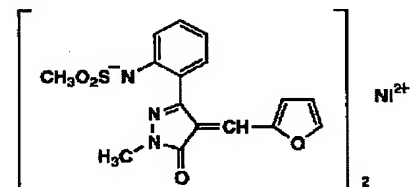
D-2



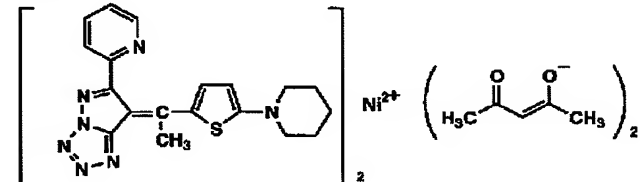
D-3



D-4



D-5



【0042】

【化4】

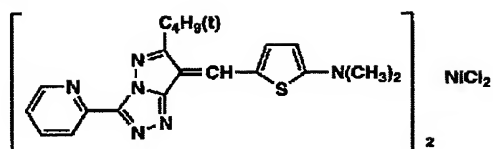


(8)

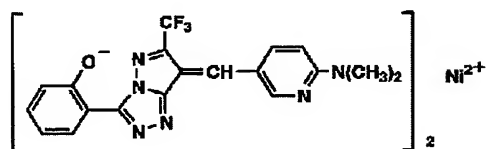
D-6

13

【0043】  
【化5】

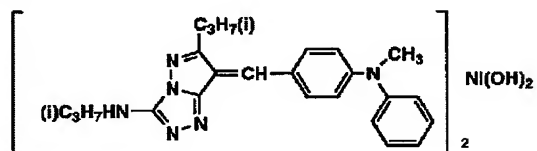


D-7

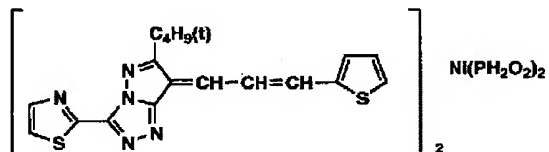


10

D-8

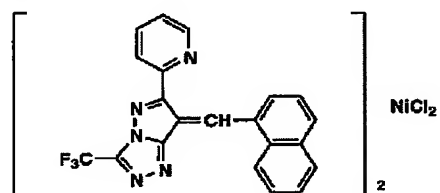


D-9



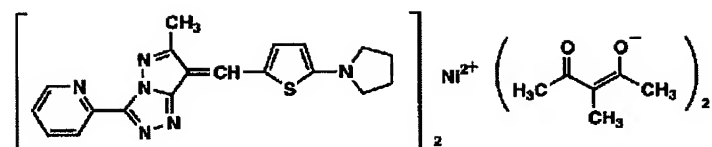
20

D-10

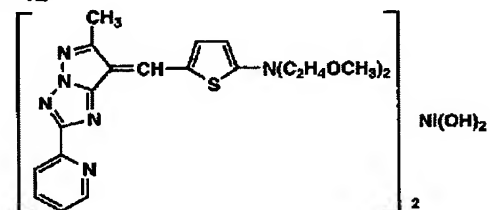


30

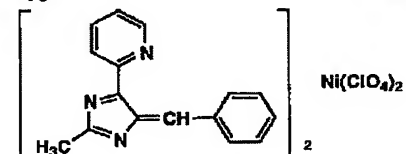
15  
D-11



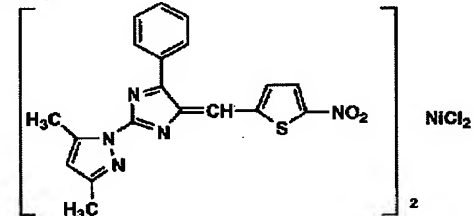
D-12



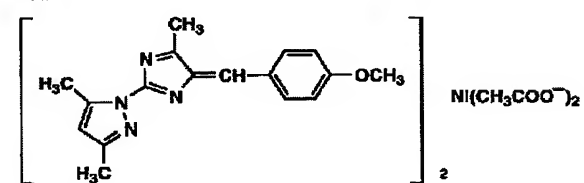
D-13



D-14

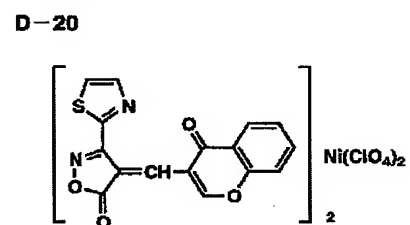
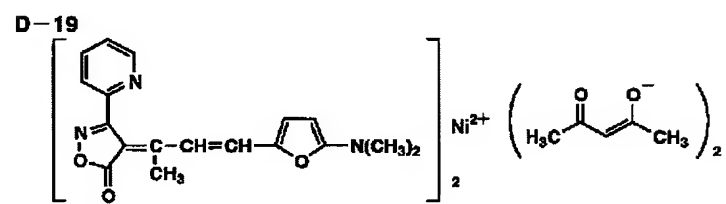
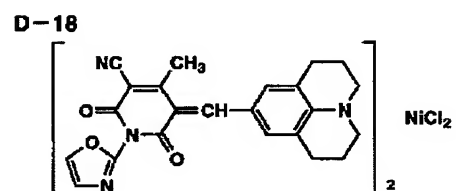
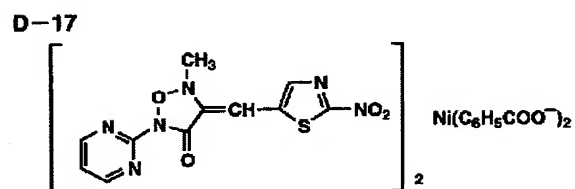
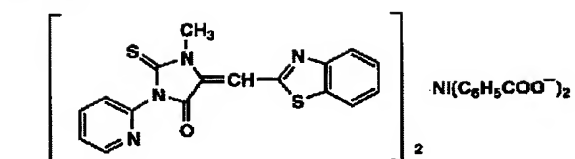


D-15

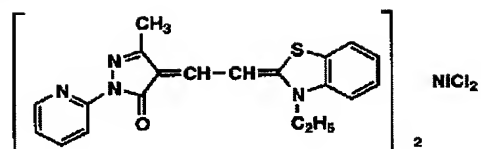


【0044】

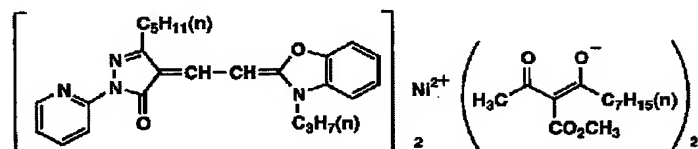
【化6】



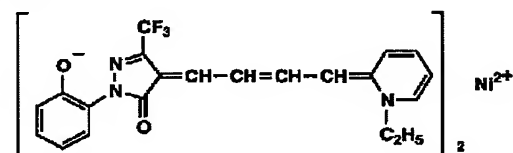
<sup>19</sup>  
D-21



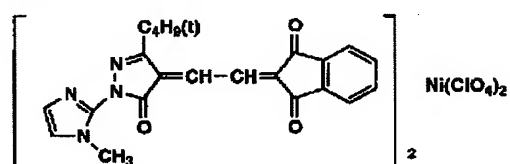
D-22



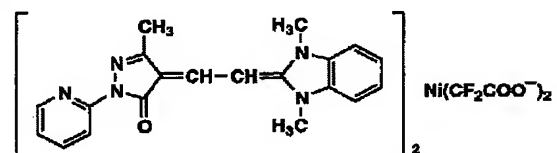
D-23



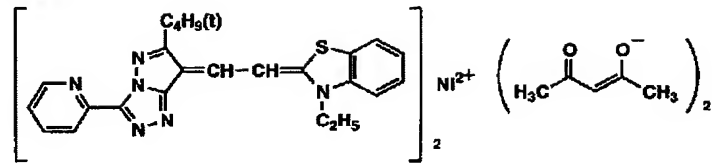
D-24



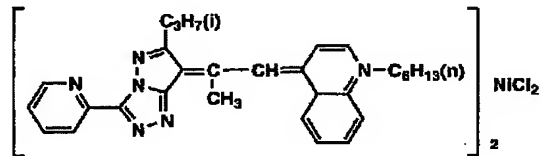
D-25



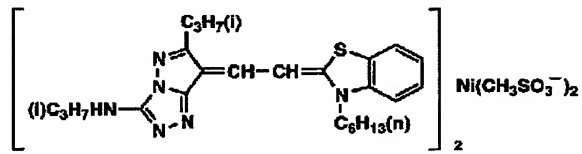
21  
D-26



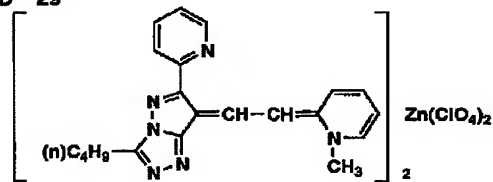
D-27



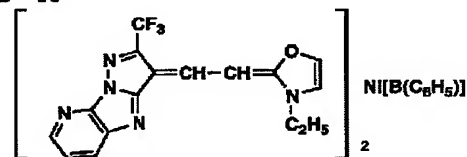
D-28



D-29

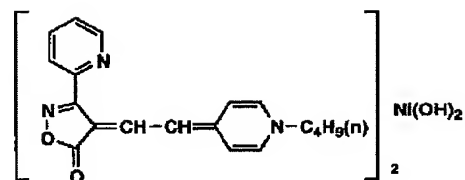


D-30

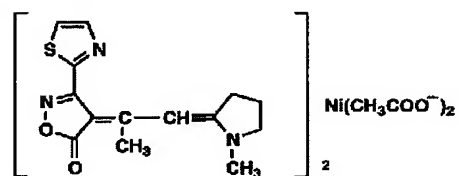


23

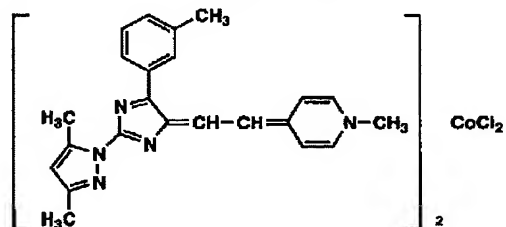
D-31



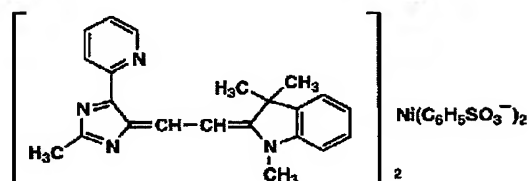
D-32



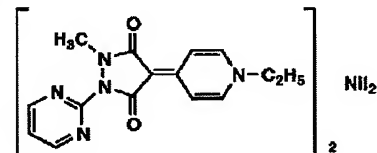
D-33



D-34



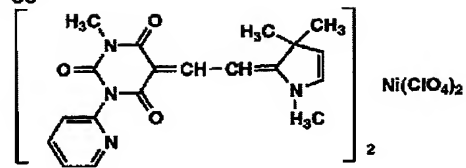
D-35



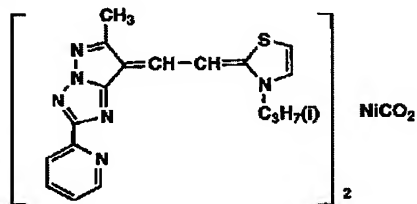
25

26

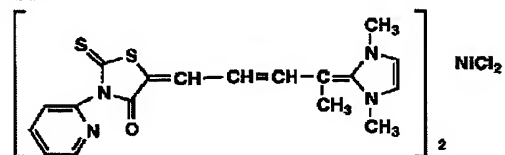
D-36



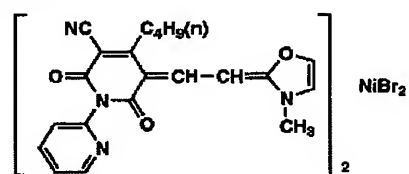
D-37



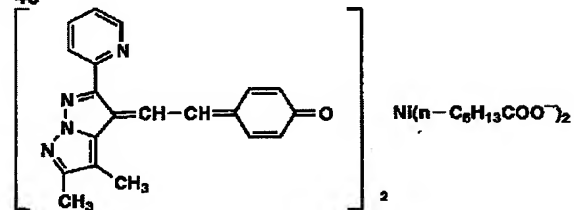
D-38



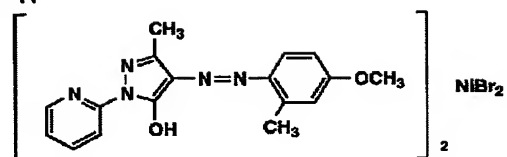
D-39



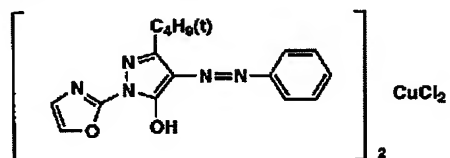
D-40



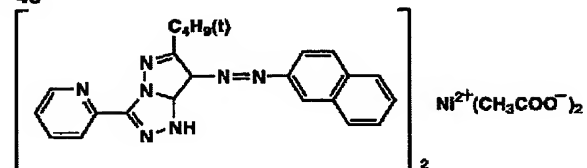
<sup>27</sup>  
D-41



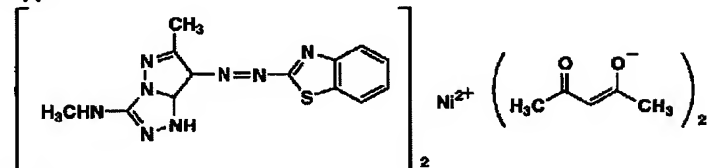
D-42



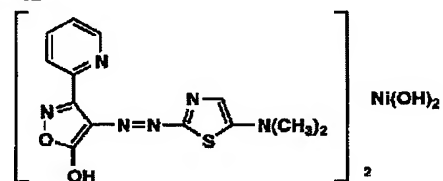
D-43



D-44



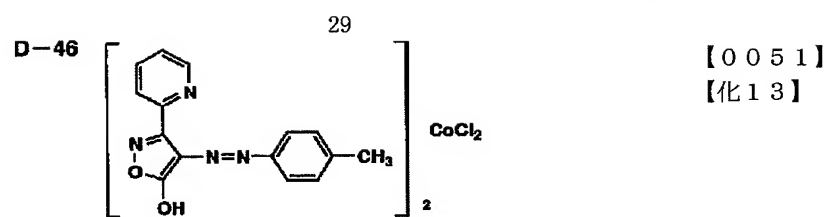
D-45



【0050】

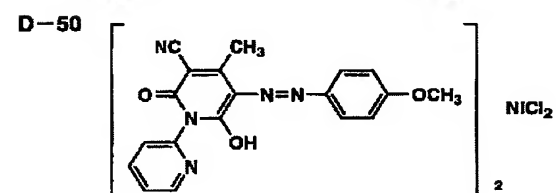
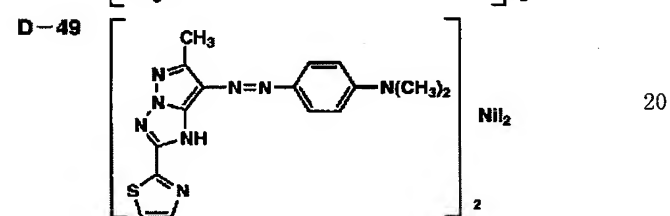
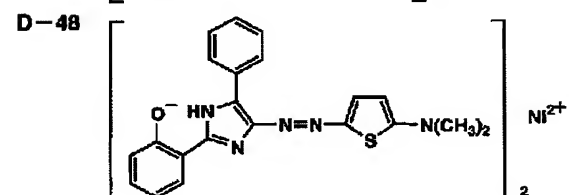
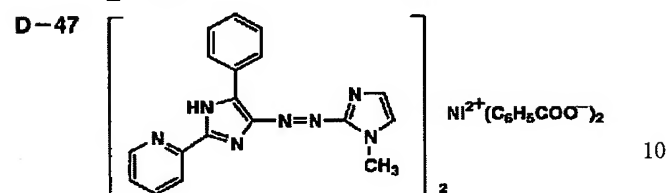
【化12】





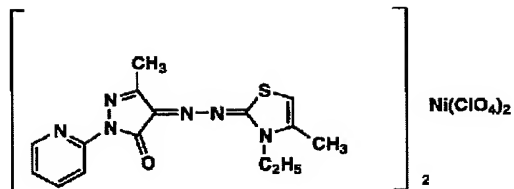
【0051】

【化13】

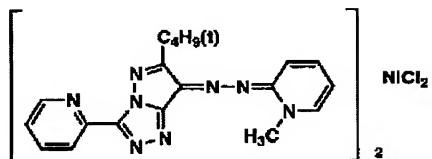


31

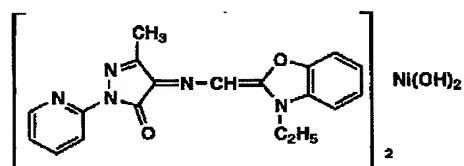
D-51



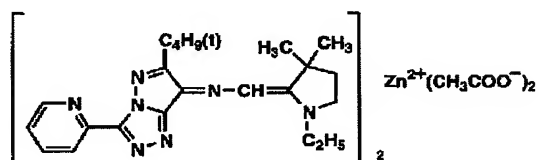
D-52



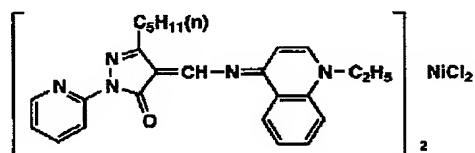
D-53

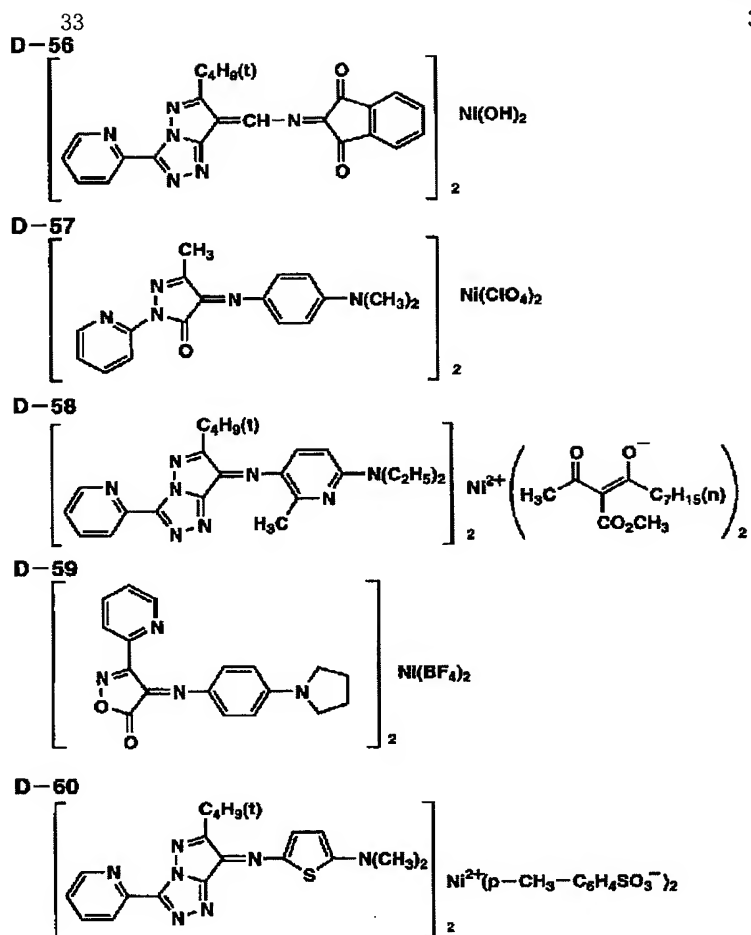


D-54



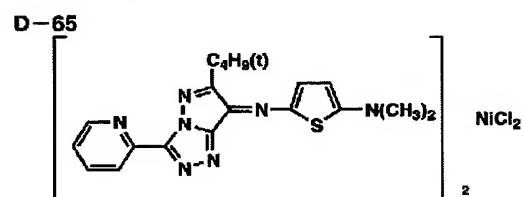
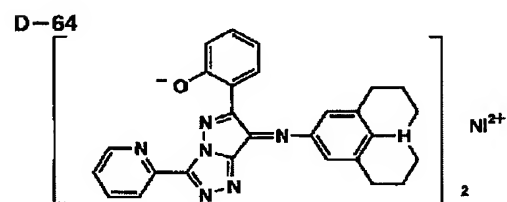
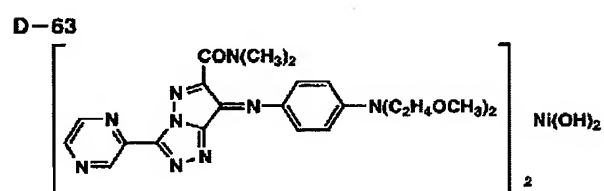
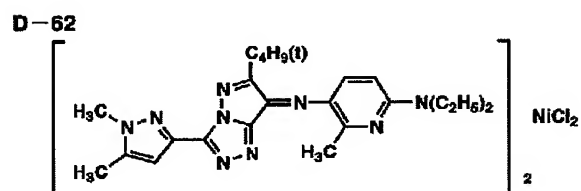
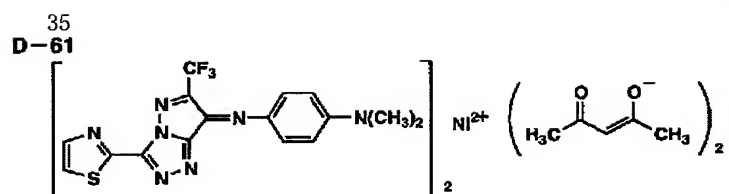
D-55

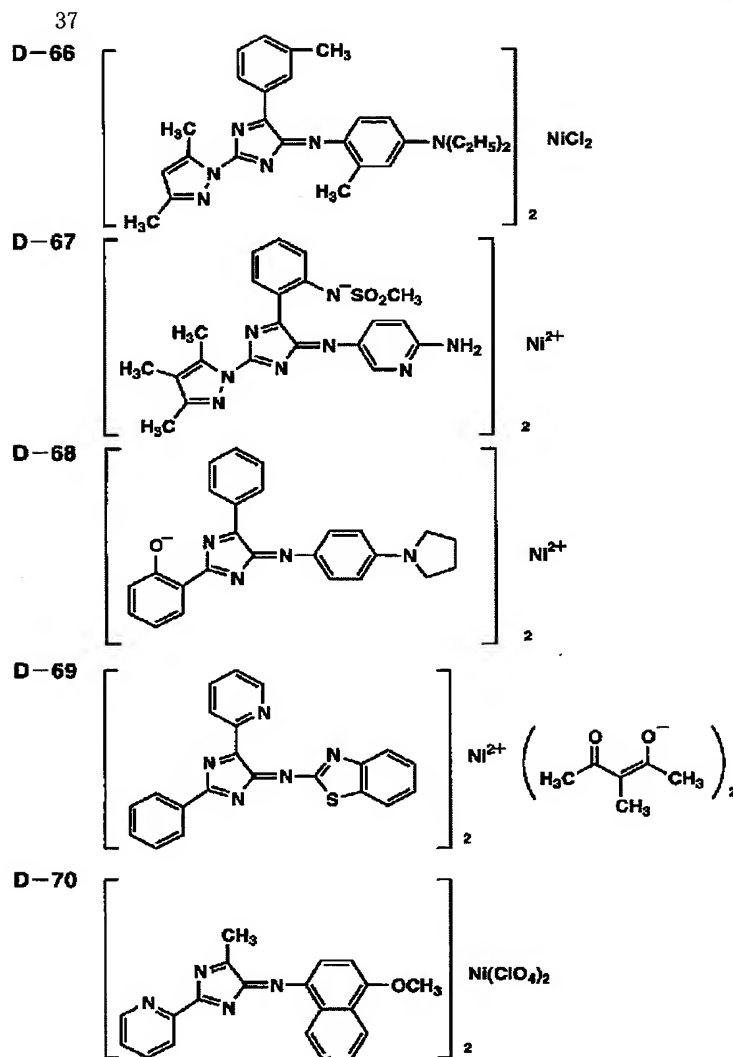




【0053】

【化15】





【0055】本発明に用いられる染料は、後述する転相乳化によって上記ポリマーに効率的に封入される観点から、エステル系ないしケトン系溶剤に10g/L以上溶解することが好ましく、100～600g/L溶解することが更に好ましい。

【0056】上記染料を封入したポリマーの粒子径は、0.5μm以下であることが好ましい。0.5μmを超えるとサスペンション自身の分散安定性が低下するおそれがあるので上記範囲内とすることが好ましい。上記粒子径は、0.04～0.3μmであることが更に好ましい。

【0057】本発明の水系インクにおいては、上記ポリマーは、該インク中に0.5～50質量%配合されることが好ましく、0.5～30質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量%に満たないと、印字濃度が不十分であり、50質量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリ

ンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0058】一方、上記染料は、該インク中に1～30質量%配合されることが好ましく、1.5～25質量%配合されることが更に好ましい。上記染料の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとサスペンション粒径の経時安定性が低下し、粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0059】本発明の水系インクは、水を媒体とし、上記染料を封入したポリマーのサスペンションからなり、該サスペンションには従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類の様な湿潤剤、分散剤、シリコン系等の消泡剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び/又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等が含有されていてもよい。

【0060】湿潤剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポ

リエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1~50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1~30質量%配合することができる。

【0061】分散剤としては、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8~18であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。分散剤として市販品も使用することができ、例えば花王(株)製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P(商品名)が挙げられる。

【0062】分散剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、0.01~10質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、10質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0063】消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができ、例えば信越シリコン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F(商品名)等が挙げられる。これら化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、0.001~2質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0064】次に、本発明に係る着色微粒子及び該着色微粒子を含む水系インクの製造方法について説明する。

【0065】本発明において、着色微粒子は、①該微粒子全体が単一組成であってシェルは有さない場合(コア

のみの場合と称することもできる)と、②該微粒子が第一の組成を有するコアと、該コアが第二の組成を有するシェルで覆われたコアシェル構造である場合とが考えられるが、水系インク、特に、インクジェットインクの性能上の観点から、コアシェル構造であることが好ましい。

【0066】本発明におけるシェルは、最初に染料とポリマーを含有するコアを作製した後、ポリマーシェルを設ける方法と、コアシェルを同時に形成する手法とがある。

【0067】上記①および②いずれの場合においても、本発明に係る着色微粒子は、少なくとも1種類の染料と、少なくともアセタール基を有するポリマーを含むポリマーとを含有する。着色微粒子がコアシェル構造の場合は、前記アセタール基を有するポリマーを含むポリマーは、コアに含有されることが好ましい。

【0068】また、本発明に係る着色微粒子が、シェルを有さない場合、アセタール基を有するポリマーの総ポリマーに対する含有量は、50質量%以上が好ましい。

【0069】また、本発明に係る着色微粒子が、コアシェル構造である場合、コアにおけるアセタール基を有するポリマーの総ポリマーに対する含有量は、50質量%以上が好ましい。

【0070】コア作製後にシェルを設ける場合、コアは、各種の手法で調整することができる。例えばモノマー中に油性染料を溶解させ、水中で乳化後、重合によりポリマー中に染料を封入する方法、ポリマーと染料を有機溶剤中に溶解し、水中で乳化後有機溶剤を除去する方法、染料溶液に多孔質のポリマー微粒子を添加し、染料を微粒子に吸着、含浸させる手法などがある。コアにポリマーシェルを設ける手法としては、コアの水系サスペンションに水溶性のポリマー分散剤を添加し吸着させる手法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法(シード重合)、あるいは、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などがある。

【0071】微粒子形成時にコアシェルを同時に形成する場合、コアとなるポリマーと染料を、重合後にシェルとなるポリマーに溶解または分散し、水中で懸濁後重合する手法や、その液を活性剤ミセルを含有する水中に徐々に滴下しながら乳化重合していく手法、等がある。或いは、重合後にコアとなり得るモノマーとシェルとなり得るモノマーに色材を溶解または分散し、懸濁重合あるいは乳化重合する手法がある。

【0072】本発明においては、染料がコア中、シェル中のどちらにも分配しうが、ポリマーによる染料の保護能、液中での分散安定性の確保の観点から、主としてコア中に染料が存在する事が好ましい。

【0073】本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が総ポリマー量の5質量%~95質量%であ

10

20

30

40

50

る。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。また、シェルのポリマーが多すぎると、シェル中に染料が存在する確率が増加し、分散安定性の観点から好ましくない。シェルに用いられるポリマー量は、さらに好ましくは20質量%～80質量%である。

【0074】コアシェル状態の評価について本発明においては、個々の粒子径が200nm以下と非常に微小であるため、分析手法は分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEMやTOF-SIMSなどが適用できる。TEMによりコアシェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、通常モノクロであるため、コアシェル化されているかどうかの評価では、微粒子を染色する必要がある。コアだけの微粒子を染色しそのTEM観察を行い、シェルの設けたものと比較する。さらに、シェルの設けた微粒子と設けていない微粒子を混合し、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。TOF-SIMSでは、粒子表面にシェルの設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にコアシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量がシェルの設けていないものと比較することができる。コアシェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄切片を作製、染色を行うことでコアシェル化はより明瞭に観察できる。ポリマーや、色材にプローブとなりうる元素がある場合、TEMによってコアシェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることもできる。

【0075】本発明の水系インクは、各種の乳化法で製造することができる。乳化法としては、各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の86頁の記載にまとめられている。本発明においては、特に、超音波、高速回転せん断、高圧による乳化分散装置を使用することが好ましい。

【0076】超音波による乳化分散では、いわゆるパッチ式と連続式の2通りが使用可能である。パッチ式は、比較的少量の作製に適し、連続式は大量の作製に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR（株式会社エスエムテー製）のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積／流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計として、求められる。超音波の照射時間は実際上3秒以上必要であり、それ以内で乳化が完了するのであれ

ば、超音波乳化分散装置を必要としない。また、1000秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10000秒以上は必要でない。さらに好ましくは、10秒以上、2000秒以内である。

【0077】高速回転せん断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の255～256頁に記載されているような、ディスパーミキサーや、251頁に記載されているようなホモミキサー、256頁に記載されているようなウルトラミキサーなどが使用できる。これらの型式は、乳化分散時の液粘度によって使い分けすることができる。これらの高速回転せん断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターとのクリアランスは通常0.5mm程度で、極端に狭くはできないので、せん断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が5m/s～150m/sであれば本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、150m/sにするにはモーターの性能を極端に上げる必要があるからである。更に好ましくは、20～100m/sである。

【0078】高圧による乳化分散では、LAB2000（エスエムテー社製）などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は、100kg/cm<sup>2</sup>～5000kg/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。また必要に応じて数回乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、一方圧力を5000kg/cm<sup>2</sup>にするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。更に好ましくは、500kg/cm<sup>2</sup>～2000kg/cm<sup>2</sup>である。

【0079】これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することが可能である。コロイドミルや、フロージェットミキサなども単独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置との組み合わせにより、単時間で乳化・分散を可能にするなど本発明の効果を高めることが可能である。

【0080】また本発明のインクは、上記の装置を用いるほか、いわゆる転相乳化によって製造することができる。

【0081】ここで、転相乳化は、上記ポリマーを、上記染料と共にエステル、ケトンなどの有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えて該ポリマー中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、上記有機溶剤を留去して水系に転相することからなる。

【0082】転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、上記エステル、ケトン系溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去して、所望の濃度を有する本発明の水系インクが得られる。

【0083】本発明の水系インクは、インクジェット記録用のインクとして以外に、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。本発明のサスペンションを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナーなどにも使用可能である。

#### 【0084】

【実施例】次に、実施例により、本発明の水系インクを更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものでない。

#### 【0085】実施例1

ポリマーとして、ポリビニルブチラール（積水化学製BL-S、平均重合度350）15g、キレート染料（一般記載の化合物D-5）10g、及び酢酸エチル150gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN<sub>2</sub>置換後、攪拌して上記ポリマー及び染料を完全溶解させた。引き続き、更に、分散剤として、ラウリル硫酸ナトリウム6g、水溶性ポリマーMP-203（クラレ製）2gを含む水溶液150gを滴下して攪拌した後、超音波分散機（UH-150型、株式会社エスエムテーク製）を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、染料を含浸するポリマーエマルジョンを得た。

#### 【0086】実施例2

実施例1におけるBL-Sのかわりにポリビニルアルコール樹脂（MP-203、クラレ製）1gとBL-S：14gの混合物を用い、染料として、Valifast Yellow 3150（オリエント化学製）10gを用いた以外は実施例1と同様の操作により、ポリマーエマルジョンを得た。

#### 【0087】実施例3

実施例1～14で得られたポリエステルサスペンションの水系分散体

	80g
ジエチレングリコール	10g
グリセリン	9.8g
アセチレノールEL	0.20g

からなる成分を混合し、得られた分散液を5μmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た。このインクを用い、市販のエプソン製インクジェットプリンター（型番PM-800）でコニカフォトジェットペーパー Photo1※

C. I. アシッドイエロー	4g
ジエチレングリコール	7.5g
グリセリン	7.5g
水	80.60g
アセチレノールEL	0.40g

からなる成分をボールミルを用いて12時間混合し、得られた分散液を5μmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクを得た。得られたインクを用いて実施例1と同様に印字した。

\* 実施例1におけるBL-SのかわりにPMMA樹脂（デルペット560F、旭化成製）1gとBL-S：14gの混合物を用い、染料として、Oil Black BY（オリエント化学製）10gを用いた以外は実施例1と同様の操作により、ポリマーエマルジョンを得た。

#### 【0088】実施例4

実施例1において、超音波分散機（UH-150型）の代わりに、高速攪拌型乳化分散機TKロボミックスAG-03型（特殊機化工業製）を用い、ステーターとタービンを有する攪拌部を15000rpmで、20分攪拌し、乳化分散を行うほかは、実施例1と同様の操作により、ポリマーエマルジョンを得た。

#### 【0089】実施例6～10

実施例1～5で得られた各ポリマーエマルジョンに、スチレン7.5gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.5gの混合液と、過硫酸カリウム（10質量%）水溶液5gを、80℃で滴下しながらシード重合を行ない、コアシェル化したポリマーエマルジョンを得た。

#### 【0090】実施例11、12

実施例3において、BL-S（PVB：ポリビニルブチラール）の総ポリマーに対する含有量を50質量%としたポリマーエマルジョン（実施例11）および40質量%としたポリマーエマルジョン（実施例12）を得た。

#### 【0091】実施例13、14

実施例8において、着色微粒子のコアのBL-S（PVB：ポリビニルブチラール）の総ポリマーに対する含有量を50質量%としたポリマーエマルジョン（実施例13）および40質量%としたポリマーエマルジョン（実施例14）を得た。

#### 【0092】

※ i k e Q P 光沢紙（コニカ株式会社製）に印字した。

#### 【0093】比較例1

通常インクジェット記録用インクに使用されている水性染料を用いて、以下の配合からインクを得た。即ち、

4g
7.5g
7.5g
80.60g
0.40g

#### 【0094】比較例2

実施例1～14において用いた染料をそれぞれ、多段ステーター式ミキサー（マルチマイザー、特殊機化工業製）でプレ分散し、ミニモーターミル（M-100、ア



イガージャパン株式会社製)を用いてさらに分散し、比較例1と同様の組成でインク化し、実施例と同様の操作によりインクジェット用インクを得、このインクジェット用インクについて実施例1と同様の印字を行ったところ、インクジェットで吐出不能であった。 \*

【0095】得られた印字物について、耐光性と色調の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0096】

【表1】

	粒子径 (nm)	耐光性	色 調	微粒子構造	コアのPVB含有量 (質量%)
実施例 1	80	45%	○	コアのみ	100
実施例 2	120	50%	○	コアのみ	93
実施例 3	100	55%	○	コアのみ	93
実施例 4	140	50%	○	コアのみ	100
実施例 5	100	45%	○	コアのみ	100
実施例 6	90	75%	○	コアシェル	100
実施例 7	110	85%	○	コアシェル	93
実施例 8	120	75%	○	コアシェル	93
実施例 9	130	70%	○	コアシェル	100
実施例 10	120	80%	○	コアシェル	100
実施例 11	120	50%	○	コアのみ	50
実施例 12	130	35%	○	コアのみ	40
実施例 13	160	53%	○	コアシェル	50
実施例 14	190	40%	○	コアシェル	40
比較例 1	—	5%	×	—	0
比較例 2	580	—	—	—	0

【0097】ここに、粒子径は数平均粒子径で、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定した。

【0098】耐光性試験は、低温XeウェザーメータXL75 (スガ試験機製)を用いて行った。また濃度変化はX-Rite 900 (日本平板機材製)を用いて測定した。1週間試験後、もとの濃度から30%以上残存しているものを許容レベル、それ以下を不可レベルとした。

【0099】色調は目視にて判定した。○は許容レベ

※ル、×は不可レベルである。

【0100】

【発明の効果】以上、詳述した通り、特定の官能基を有するポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンからなり、該ポリマーエマルジョンを、有機溶媒に溶解した油性染料とポリマーを水系溶媒中で乳化後、有機溶媒を除去することで得られた色材から、色再現性と高堅牢性に優れた水系インクを得ることができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
2H086 BA53 BA55 BA62  
4J039 AD01 AD04 AD06 AD07 AD10  
AD11 BE01 BE02 CA06 EA44  
GA01 GA02 GA03 GA04 GA21  
GA26 GA27 GA28